PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 2001-302705

(43)Date of publication of application: 31.10.2001

(51)Int.CI C08F 2/02 C08F 4/00 C08F 20/10

(21)Application number : 2000-121668 (71)Applicant: **SOKEN CHEM & ENG CO LTD**

(22)Date of filing: 21.04.2000 (72)Inventor: **OKAMOTO HIDEJI**

UENO HIROSHI

(54) BULK POLYMERIZATION METHOD OF ACRYLIC MONOMER

(57)Abstract:

thermal polymerization initiator. PROBLEM TO BE SOLVED: To conduct a bulk polymerization reaction with a high yield which is less prone to the influence of the temperature without producing a runaway polymerization reaction than the conventional polymerization method with a

group as a polymerization initiator. alkyl acrylate and/or an alkyl methacrylate as a main component by using a compound having a thiol group and a carboxyl SOLUTION: The bulk polymerization method of an acrylic monomer comprises polymerizing an acrylic monomer containing an

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本图特許 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開

特開2001-3

(P2001-317

(43)公開日 平成13年2月6

ም ~ፕ:	FI	織別記号	(51) Int.CL?
4	COSF 4/00		C08F 4/00
4	20/12		20/12

審査請求 未請求 菌求項の数5 OL

(21)出顯器号	特顯平11-206166	(71) 出廢人 000202350
(22)出版日	平成11年7月21日(1999.7.21)	線研化学株式会社 東京都豊島区高田3丁目29番
(医医)(四颗)口	平成11年 7 月21日(1888. (. 21)	
		(72) 発明者 岡本 秀二
		埼玉県黎山市上広瀬130 総
		社研究所内
		(72) 発明者 上野 浩
		琦玉県荻山市上広瀬130 総
		社研究所内

(54) 【発明の名称】 アクリル系単量体の塊状態合法

(57)【要約】

【解決手段】本発明のアクリル系単量体の競状重合法 は、重台開始剤として分子内にチオール基を有し2級水 酸基を有さない化合物(A)、および、該化合物(A) の触媒として分子内に2級水酸基を有しチオール基を有 さない化合物(B)とを用いて、アクリル酸アルキルエ ステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを 主成分とする重合性単置体を重合させることを特徴とし ている。

【効果】 本発明によれば、二成分輪線系で、熱意合開

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気下に、重合関始剤とし て分子内にチオール基を有し2級水酸基を有さない化合 物(A)、および、該化合物(A)の触媒として分子内 に2級水酸基を有しチオール基を有さない化合物(B) とを用いて、アクリル酸アルキルエステルおよび/また はメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合館 **学量体を重合させることを特徴とするアクリル系単置体** の境状重合法。

1

【請求項2】 前記重合性単置体100モルに対して、 前記化合物(A)を().1~3().0 モルおよび前記化 合物(B)を(). ()1~2. ()モルの範囲にて使用する ことを特徴とする請求項第1項記載の重合方法。

【請求項3】 前記化合物(A)が、炭素数22以下の アルキル基、炭素数24以下のアルキレンオキサイド 基、炭素数18以下のアリル基、反応性シリル基、1級 の水酸基、カルボキシル基よりなる群から選ばれる少な くとも1種類の有機基を有する化合物であることを特徴 とする請求項第1項記載の重合方法。

【請求項4】 前記化合物(B)が、分子置1000以 20 雑化してしまう。 下であることを特徴とする請求項第1項記載の重合方 法。

【請求項5】 上記重合性単置体の重合を、20~12 ○Cの範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項第1 項記載の重合方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の技術分野】本発明は、不活性ガス存在下、宣台 関始剤として分子内にチオール基を有する化合物、およ び、前記重台開始剤の触媒として分子内に2級水酸基を 30 有する化合物とを用いて、アクリル酸アルキルエステル またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする重 台性単置体を重合させることを特徴とするアクリル系単 置体の塊状重合法に関する。

[0002]

【発明の技術的背景】アクリル酸アルキルエステルまた はメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリ ル系単置体のラジカル重合法としては、乳化重合法、懸 **獨重合法、溶液重合法および塊状重合法が知られてい** る。これらの重合法のうち、単化宣合法、滕欄重合法。

こうした残存する乳化剤あるいは分散剤に 候性など、本来のアクリル系宣合体が有" 響を及ぼす場合が多い。また、溶液重合 有機溶剤を使用するために、宣合反応温」 で、しかも均一系の反応のため、重合体は の配合割合等)が比較的容易に行うとと: 利点があるが、重合の初期段階と後半に: 濃度に大きな差が生じ、低分子畳体が生! 子量分布が広くなってしまうという問題: 10 る。こうした問題点の解消策として、そ て添加する方法やモノマーの適下法など て上記問題点を解消しようとする試みが、 が、逆にこうした方法を採用すると、反」 あるという恣波重台法としての利便性を

> 【りりり4】また、溶液重合に反応溶媒 る有機溶剤は、一般に連鎖移動を伴う重っ は、停止反応や連鎖移動反応などの重合は しまい、こうした有機密媒の存在が、重を

> 【①①05】さらに、溶液重合により得 は、多量の有機溶剤を含むため、これら: る場合、反応時に使用した多畳の有機溶け 要があり、生産性が低いだけでなく。尽 重合体溶液をそのまま使用した場合には、 散による自然環境への負荷が大きくなる ある。

> 【0006】とれに対して境状重合法は、 剤などを用いる必要がなく、 宣合に関与。 ような不純物も含まないので、反応系が りでなく、得られる重合体中に乳化剤や 純物の泥入がなく、さらには目的の重合は に、溶媒の除去も不要である。

【0007】しかしながら、一般に、と 法では、重合反応速度が著しく速く。 とい 制御することは困難である。また、重合: ずに高温度で生成した重合体は、不均化 の末端基が不安定な状態となったり、低 り、逆に先に生成していた重合体からのこ 46 どにより、宣合体の分析化やゲル化が起

温度で少なくとも一つのチオール基を持つ有機メルカブ タンと、実質的に完全なモノマーのポリマーへの転化を 得るのに十分な時間の間、接触させることを特徴とする 重合法。」が開示されている。この反応においては、酸 素の存在が不可欠であり、メルカプタンを酸素と共に用 いてエチレン型不飽和モノマーの塊状重合を行ってい る。したがって、この反応は、酸素の存在しない雰囲気 では有効に進行しない。との公報に記載されているメル カプタンと酸素を用いて重合させた場合、酸素を積極的 に反応系内に吹き込んでしまうため、爆発、火災の危険 10 性が高く、得られる重合体が着色するなどの問題もあ

【0009】また、特許第2582510号公報の特許 請求の範囲には、「アクリル酸系学量体を主成分として 含んでなる単量体成分を拡伏重合することによりアクリ ル系重合体を製造する方法であって、前記単置体成分の 塊状重合が行われている重合系が不活性ガス雰囲気にあ ってメルカプタンを含み、重合関始剤を実質的に含まな いことを特徴とするアクリル系重合体の製造法。」の発 明が開示されている。この公報記載の発明におけるメル 20 カプタンの役割は、一つは重合体の分子置および分子置 分布を制御するため、もう一つは単量体成分の境状重合 を高重台率まで穏やかに進行させ、実質的に開始剤を含 まない場合において重合速度を穏やかにコントロールす るためであると、記載されている。この公報に記載の比 較例3は、実施例1において使用されいているメルカブ タンであるチオグリコール酸オクチル3()部を使用せず に反応を行った実験例であり、その記載によれば、窒素 雰囲気下において重合性単量体 であるモノマーのみを 加熱し、重合開始1時間30分後に温度が130℃まで、30~テルおよび/またはメタクリル酸アルキ。 上昇し、安定に重合することができず、また、得られた 重合体はゲル状となったと示されている。すなわち、こ の公報記載の比較例3と実施例1を比較した場合、重合 の開始はモノマー単置体の熱による重合開始であるこ と、使用したメルカプタンであるチオグリコール酸オク チルの役割としては、重合体の分子量の調整と、境状重 台反応における反応の急激な進行を抑制するために用い られていることが示されている。

【0010】このように従来のメルカプタンを用いた不。

することを目的としている。

[0012]

【発明の概要】本発明は、不活性ガス雰! 始削として分子内にチオール基を有し2% ない化台物、および、重合開始剤の触媒 2級水酸基を有しチオール基を有さない: て、アクリル酸アルキルエステルまたは、 ルキルエステルを主成分とする重合性単 させることを特徴としている。

【0013】本発明は、アクリル酸アル・ たはメタクリル酸アルキルエステルを主川 性単量体のような非常に反応性の高い単: しているが、不活性ガス雰囲気下、重合け 子内にチオール墓を有し2級水酸基を有 よび重合関始剤の触媒として分子内に2: チオール基を有さない化合物とを用いる |状重合反応が暴走することなく、穏和な! 反応を行うことができ、得られる重合体 狭く、また、ゲル化物の生成など予定して が生成しにくい。さらに、他の反応開始 素などが反応系に共存する必要はないし、 剤を用いて2段重合を行う必要もない。

[0014]

【発明の具体的説明】次に、本発明の重を 具体的に説明する。

【0015】本発明は、不活性ガス雰囲! 剤として、分子内にチオール基を有し2% ない化合物(A)と2級水酸基を有しチ: ない化合物(B)とを用いて、アクリルi 成分とする重合性単置体を境状重合させ、 する。

【10016】本発明において、分子内に し2級水酸基を有さない化合物(A)の。 は、エチルメルカプタン、ブチルメルカ」 ルメルカプタン、オクチルメルカプタン。 シルメルカプタン、ターシャリードデシ. 等のアルキルチオール類:メトキシメル: キシメルカプタン、ブトキシメルカプタ 飽和単骨体の境緒宣台反応においては、メルカプタンは、46、チルメルカプタン、エトキシブチルメル:

チオール類等のチオール化合物や:メルカプトプロビル ートリメトキシシラン等のチオール類;さらに、ペンタ エリスリトールを8ーメルカプトプロピオン酸にてエス テル化した多官能チオール化合物:ポリサルファイド系 ポリマーのような活性のチオール基を有するポリマー型 チオールを挙げることができる。これらの中で、炭素数 22以下のアルキル基、炭素数24以下のアルキレンオ キサイド基、炭素数18以下のアリル基、反応性シリル 基、1級の水酸基、カルボキシル基よりなる群から選ば れる少なくとも1種類の有機基を有するチオール類が好 10 を組合わせても良く、例えば以下に示す! ましい。

5

【①①17】本発明において、重合開始剤として使用す る上記化合物(A)は、単独では重合開始剤として作用 せず、上記化合物(B)を重合関始剤の触媒として使用 する必要がある。

【10018】分子内に2級水酸基を有しチオール基を有 さない化合物 (B) としては、R1-CH (OH) - R 2(R1、R2は、チオール基以外の有機基)であれ は、何でも良いが、具体例として、2-プロパノール、 2-ブタノール、2-オクタノール、1、2-プロパン 20 チレングリコールのジ(メタ)アクリル(ジオール、1、2ープタンジオール、1、2、3ープロ パントリオール。ポリプロピレングリコール等を挙げる。 ことができ、これらの中でも分子置1000以下である 化合物が好ましい。

【0019】本発明では、不活性ガス雰囲気下、重合関 始剤として、分子内にチオール基を有し2級水酸量を有 さない化合物(A)および重合関始剤の触媒として2級 水酸基を有しチオール基を有さない化合物(B)とを用 いることによって、アクリル酸アルキルエステルのよう に境状重合反応速度を制御しにくい重合性単置体を用い 30 ル;酢酸ビニル;塩化ビニル;塩化ビニ た場合であっても、反応速度を制御可能な範囲内で重合 性単量体の塊状重合反応を進行させることができる。本 件発明の塊状重合法において、反応系内に酸素が存在し ていると、チオール基とうしの脱水縮合反応が進行す る。従って、本件発明において、反応系を不活性ガスで パージする必要がある。使用される不活性ガスとして は、重合反応に対して活性のないガスであれば良く、窒 素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス」もしくは炭酸ガ ス等を挙げることができる。

【① ①2 ① 】本発明で使用する宣台性単管体は アクリ 40 リシジルエーテル (メタ)アクリル酸

ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタ エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル。 ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリ. が挙げられる。

【りり21】本発明で使用する重合性単 ル酸アルキルエステルまたはメタクリル テルの1種類の単置体でも良いが、2種! を組合わせても良い。更に、アクリル酸 ルまたはメタクリル酸アルキルエステル ことができる。 (メタ) アクリル酸およi リル酸アルカリ金属塩などの塩;(メタ ェニル、(メタ)アクリル酸ペンジルの. アクリル酸アリールエステル:(メタ): キシエチル、(メタ)アクリル酸エトキ・ タ)アクリル酸プロポキシエチル、(メ ブトキシエチル、 (メタ) アクリル酸エ のような (メタ) アクリル酸アルコキシ レングリコールのジ (メタ) アクリル酸. リエチレングリコールのジ (メタ) アク ル、ポリエチレングリコールのジ (メタ ステル、プロピレングリコールのジ(メ エスエル、ジプロピレングリコールのジ ル酸エスエル、トリプロピレングリコー。 アクリル酸エステルのような (ポリ)ア. ールのジ(メタ)アクリル酸エステル; プロバントリ (メタ) アクリル酸エステ. (メタ) アクリル酸エステル;(メタ): タ)アクリル酸-2-クロロエチル、メタ クロロエチルのようなハロゲン化ビニル・ タ) アクリル酸シクロヘキシルのような」 ルの (メタ) アクリル酸エステル:2 -キサゾリン、2-ビニル-5-メチルー ン、2-イソプロペニル-2-オキサゾ キサゾリン基含有重合性化合物:(メタ アジリジン、(メタ) アクリル酸-2-チルのようなアジリジン基含有重合性化・

イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸のよう な不飽和カルボン酸、これらの塩並びにこれらの(部 分) エステル化合物および酸無水物; 2-クロルエチル ビニルエーテル。モノクロロ酢酸ビニルのような反応性 ハロゲン含有ビニル単置体;(メタ)アクリルアミド、 N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メトキシ エチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単 置体:ビエルトリメトキシシラン、ァ-メタクリロキシ プロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラ 10 ン、トリストキシシリルプロピルアリルアミン、2ース トキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素 基含有ビニル化合物単置体;ならびに、エチルデンノル ボルネン、ピペリジン、イソプレン、ペンタジエン、ビ ニルシクロヘキセン、クロロプレン、ブタジェン、メチ ルプタジェン、シクロプタジェン、メチルブタジェンの ようなジェン化合物。

7

【10022】その他、ビニル基を宣合したモノマー末端 にラジカル重合性ビニル基を有するマクロモノマー類等 (例えば、フッ素系マクロモノマー、シリコン含有マク 20 性が低くなり、充分な重合率を得るため) ロモノマー等)を例示することができる。

【①023】本発明の塊状重合法は、分子内にチオール 基を有し2級水酸基を有さない化合物(A) および2級 水酸基を有しチオール基を有さない化合物(B)以外の 恣媒を実質的に使用しない条件で反応させる。ただし、 化合物(A)および化合物(B)を単量体全体に均一に 分散させるために、極微量の溶媒に溶解もしくは分散さ せる際に使用する密媒、原材料中に残存する密媒など重 台反応に影響を与えない程度の恣媒は含んでも良い。

【10024】本発明において、チオール基を有し2級水 30 による暴走反応の危険がある。重合温度・ 酸基を有さない化合物(A)は、重合性単置体の不飽和 基モル数100に対し、チオール基モル数として0.1 ~50モル、好ましくは0.1~30モルの範圍内で使 用される。また、2級水酸基を有しチオール基を有さな い化合物(B)は、重合性単置体の不飽和基モル教1() 0に対し、2級水酸基モル敷として0.01~2.0の 範囲内で使用される。さらに、化合物(B)は、化合物 (A)に対してチオール基の当モル以下の範囲で使用す ることが好ましい。重合性単置体の不飽和基モル数10 ①に対し、化合物(A)のチオール草モル数が①、1モ 46 基に引き寄せられ、チオラジカル(+S

重合開始剤を併用することもできる。と 剤を併用した場合であっても本発明の境 することなく円滑に進行する。

【0026】また、この境状重合反応は、 の種類によって、加熱あるいは加温下に るし、冷却しながら行うとともできる。・ 状重合反応温度は、反応系における游点・ する必要がある。例えば、化合物 (B) パノールを使用する場合。常圧では重合! *C以下で行うととが好ましい。反応系のi を越える場合であっても、重合反応温度! の範囲内に設定することが好ましく。さ ○*Cの範囲内に設定することが特に好ま 温度を上記範囲内に設定することにより、 および化合物(B)が、効率よくそれぞ: することができる。使用する重合性単量に 活性にもよるが、比較的重合性の高いア ル系の重合性単量体を用いた場合でも、! 未満とした場合、化合物(A)および化・ 長くなり、効率が悪い。さらに、メタク ように重合活性が比較的低い単置体を用す 20°C以上の条件であれば、充分な重合: できる。また、反応温度を150℃以上。 重合性単置体の活性にもよるが、アクリ、 ステルなどは、熱関鉛による重合も併発 台物(A)を開始剤として生成した重合 始により生成した重合体を含むこととな 体が得られないばかりでなく、重合反応し と設定することにより、生成する重合体・ れ、また、反応を暴走させることなく。! 持することができる。

【① 027】本発明の魏伏重合反応は、・ してN-ドデシルメルカプタン、化合物 ーオクタノールを例にして説明すると。 [できないが、以下のように進行するもの 【10028】最初の段階で、N-ドデシ、 のチオール基の水素原子が2-オクタノ・

抜きをされたN-ドデシルメルカプタンラジカルは、ふ たたび、関始末端としてモノマー付加する場合と、成長 ラジカルと再結合し、停止剤として重合体末端に付加す る。

9

【0029】したがって、本発明の境状重合法によって 得られる重合体の分子末端は、Nードデシルメルカプタ ンから水素が脱離した残墓もしくは水素原子で構成され る分子が大多数である。よって、本発明の魏状重合法に よって得られる重合体は、従来の重合開始剤切片や、単 置体の不均化停止による不飽和基を末端に有することが(16)中のフラスコ内の温度が40℃に維持さ: なく、貯蔵安定性、耐候性に優れている。

【0030】上記のように、化合物(A)及び化合物

(B) を重合開始のために使用することにより、この競 状重合の反応率は、通常は50%以上、好ましくは70 %以上になる。このように反応率が高いにも拘わらず、 例えばアクリル酸エステルのような反応性の高い重合性 不飽和化合物を用いた場合であっても、反応が暴走する ことがなく、安定に塊状重合反応をさせることができ る。

【0031】上記のようにして製造される塊状重合体 (組成物を含む)は、使用する重合性単置体の種類、化 合物(A)および化合物(B)の種類および置によって 異なるが、数平均分子置は、500~100000の範 岡内にあり、重量平均分子量は、通常は1000~30 (()()()の範囲内にある。

【0032】とうして得られた魏状重合体は、必要に応 じて鎬製されて、通常の重合体と同様に使用される。 [0033]

【発明の効果】本発明は、アクリル酸アルキルエステル またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする量 30 を続けた。 合性単置体のような非常に反応性の高い単置体を主成分 としているが、不活性ガス雰囲気下、重合開始剤として 分子内にチオール基を有し2級水酸量を有さない化合物 および重合開始剤の触媒として分子内に2級水酸量を有 しチオール基を有さない化合物とを用いることにより、 **塊状重合反応が暴走することなく、穏和な条件で塊状重** 台反応を行うことができ、得られる重合体の分子量分布 が狭く、ゲル化物の生成など予定していない宣合物が生 成しにくい。また、他の反応開始剤。たとえば酸素など が反応系に共存する必要はないし、他の反応関始剤を用 46

環流冷却管を備えたフラスコに、アクリ ①重量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガ. フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した。 ガスを導入しながら、フラスコの内容物・ に穏やかに加熱した。

【0036】次いで、充分に窒素ガスでは デシルメルカプタン4 重量部および2 -: 重量部を、鎖針下にフラスコ内に添加し; ルメルカプタンおよび2-オクタノール・ および加温を行いながら、4時間反応さ、 【0037】4時間経過後、反応物の温」 し、反応物にベンゾキノン溶液(ベンゾ・ で5重畳%に参釈した溶液)を20重量 を停止させた。

【りり38】とうして得られた反応物の いて、モノマー残存置をガスクロマトグ て測定して、重合率を求めた。その結果。 5. 7%であり、上記重合の際に重合反 20 認められなかった。

[0039]

【実施例2】撹拌装置、窒素ガス導入管. 環流冷却管を備えたフラスコ内部を窒素: 後、このフラスコにメタクリル酸エチル 部、メタクリル酸メチル225重置部。 ル?5重置部。ブチルメルカプタン2(): e c - ブチルアルコール4 重置部を仕込。 この混合物に穏やかに霉素ガスを吹き込。 に混合物を70℃まで加熱した。この温J

【0040】6時間経過後,反応物の温」 し、反応物にベンゾキノン溶液(ベンゾー で5重置%に希釈した恣変)を3(1)重: 台を停止させた。

【①①41】とうして得られた反応物の いて、モノマー残存置をガスクロマトグ て測定して、重合率を求めた。その結果、 %であり、上記重合の際に重合反応の暴: れなかった。

[0042]

10

し、フラスコの内容物1()()重量部をガラス額に秤り取 り、密栓して10℃に保たれた冷暗所に15日間保存し た。一方、フラスコ内の反応物に、ベンゾキノン溶液 (ベンゾキノンをTHFで5重置%に希釈した溶液)を 200重量部添加して重合を停止させた。

11

【①①4.4】こうして得られた反応物のTHF溶液につ いて、モノマー残存置についてガスクロマトグラフィー を用いて測定して、重合率を求めた。その結果、重合率 は60%であり、上記重合の際に重合反応の暴走は全く 認められなかった。

【①①45】15日経過後、ガラス瓶内の反応物に、ベ ンゾキノン恣波(ベンゾキノンをTHFで5重量%に希 釈した溶液)を20重量部添加して重合を停止させた。 こうして得られた反応物のT貝F溶液について、モノマ 一残存置をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、 重合率を求めた。その結果、重合率は92.2%であ り、上記保存の際に重合反応の暴走は全く認められなか つた。

[0046]

【実施例4】損針装置、窒素ガス導入管、温度計ねよび 20 フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した。 環流冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸-2エチル ヘキシル1(0)) () 重置部を仕込み、プラスコ内に窒素ガ スを導入して、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換し た。さらに、窒素ガスを導入しながら、フラスコの内容 物を?()℃の温度に穏やかに加熱した。

【0047】次いで、充分に窒素ガスで置換したN-ド デシルメルカプタン80重量部及び2-オクタノール2 ①重量部を、撹拌下にフラスコ内に添加した。N-ドデ シルメルカプタン及び2-オクタノールを添加後、鎖控 中のフラスコ内の温度が?○℃に維持されるように冷却 30 および加温を行いながら、3時間反応させた。

【0048】3時間経過後、反応物の温度を室温に戻 し、反応物にベンゾキノン溶液(ベンゾキノンをT具下 で5重畳%に希釈した溶液)を200重畳部添加し、重 台を停止させた。

【0049】ころして得られた反応物の丁目下溶液につ いて、モノマー残存置をガスクロマトグラフィーを用い て測定して、重合率を求めた。その結果、重合率は7 9.6%であり、上記宣合の際に宣合反応の暴走は全く 認められなかった。

[0052]

【実施例5】撹拌装置、窒素ガス導入管。 環流冷却管を備えたフラスコ内部を窒素: 後、このフラスコにアクリル酸エチル5 ードデシルメルカプタン2()重置部およi ール5重置部を仕込み、窒素ガスを導入 スコの内容物を2.5 °Cの温度に維持しな。 この温度で5日間重合を続けた。

【0053】5日間経過後、反応物にべ - 【ベンゾキノンを丁HFで5重置%に巻: 100重量部添加し、重合を停止させた。 れた反応物のTHF溶液について、モノ スクロマトグラフィーを用いて測定して、 た。その結果、重台率は92.8%であ 際に重合反応の暴走は全く認められなか [0.054]

【比較例1】撹拌装置、窒素ガス導入管. 流冷却管を備えたフラスコに、アクリル ①重量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガ. ガスを導入しながら、フラスコの内容物・ に穏やかに加熱した。

【0055】次いで、充分に窒素ガスでは デシルメルカプタン80重量部を、撹拌。 に添加した。N-ドデシルメルカプタン・ 中のフラスコ内の温度が? ()℃に維持さ: を行いながら、3時間反応させた。

【0056】3時間経過後、反応物の温」 し、反応物にベンゾキノン溶液(ベンゾ・ で5重畳%に希釈した溶液)を10重量: うして得られた反応物のTHF溶液につi 残存量をガスクロマトグラフィーを用い 台率を求めた。その結果、重合率は2%。 が著しく低かった。

[0057]

【比較例2】撹鉢裝置、空気導入管、温」 冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸 キシル1000重置部を住込み、フラス を導入して、プラスコ内の空気を窒素が. 46 さらに、窒素ガスを導入しながら、ブラ、 ー残存置をガスクロマトグラフィーを用いて測定して、 宣合率を求めた。その結果、宣合率は①%であり、宣合 が進行していなかった。

[0060]

【比較例3】撹拌装置、空気導入管、温度計場よび環流 冷却管を備えたフラスコに、アクリル酸-2-エチルへ キシル1000重置部を住込み、フラスコ内に空気を吹 き込み、フラスコ内を空気で満たしながら、フラスコの 内容物を75℃の温度に緩やかに加熱した。

【0061】次いで、N-ドデシルメルカプタン80章 10 で測定して、重合率を求めた。その結果、 置部及び2-オクタノール20章置部を、鎖控下にフラ 4.3%であり、酸素により重合が阻害 スコ内に添加した。N-ドデシルメルカプタン及び2-*

*オクタノールを添加後、撹拌中のフラス ①*Cに維持されるように冷却および加温。 3時間反応させた。

【0062】3時間経過後、反応物の温」 し、反応物にベンゾキノン溶液(ベンゾ・で5重置%に希釈した溶液)を200重: 合を停止させた。

【0063】とうして得られた反応物のいて、モノマー残存置をガスクロマトグ て測定して、重合率を求めた。その結果 4.3%であり、酸素により重合が阻害

フロントページの続き

Fターム(参考) 4JG15 EA03 EA05

43100 AC030 AC040 AE090 AE180

AG04Q AG08Q AJ01Q AJ02Q

A303Q A308Q A309Q AK08Q

AK31Q AK32Q AL03P AL04P

ALOSP ALOSQ ALOSQ AL11Q

AL140 AL340 AL350 AL440

AL52Q AL63Q AL66Q AM02Q

AMISQ ANDIQ ANDIQ APIGQ

AQ06Q AQ15Q AR16Q AS01Q

AS02Q AS03Q AS04Q AS07Q

AS15Q AU21Q BA02Q BA03Q

BAU4Q BAU5Q BAU5Q BAU8Q

BA2GQ BA77Q BBG1Q BB07Q

BC04Q BC43Q BC54Q CA01

CA04 FA03 FA18 FA27 FA28

14 /m/